

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014232352 **Image available**

WPI Acc No: 2002-053050/ 200207

XRPX Acc No: N02-039487

Silicon tandem-die solar battery for photo sensor, has multilayered intermediate film which is formed by laminating several materials alternately so that light of specific wavelength is reflected, selectively

Patent Assignee: SHARP KK (SHAF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001308354	A	20011102	JP 2000122827	A	20000424	200207 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000122827 A 20000424

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001308354	A		9 H01L-031/04	

Abstract (Basic): JP 2001308354 A

NOVELTY - An multilayered intermediate film (5) is interposed between the photoelectric conversion layers (11,12) which consists of semiconductor. The intermediate film is formed by laminating two or more materials alternately, so that light of specific wavelength is reflected selectively.

USE - Laminate type silicon tandem-die solar battery for photo sensor.

ADVANTAGE - Improves reflecting property of intermediate layer corresponding to light of specific wavelengths.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a sectional view of laminate type solar battery. (Drawing includes non-English language text).

Intermediate layer (5)

Photoelectric conversion layers (11,12)

pp; 9 DwgNo 1/5

Title Terms: SILICON; TANDEM; DIE; SOLAR; BATTERY; PHOTO; SENSE; MULTILAYER ; INTERMEDIATE; FILM; FORMING; LAMINATE; MATERIAL; ALTERNATE; SO; LIGHT; SPECIFIC; WAVELENGTH; REFLECT; SELECT

Derwent Class: U12

International Patent Class (Main): H01L-031/04

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-308354

(P2001-308354A)

(43)公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I
H 0 1 L 31/04

テーマコード(参考)
Y 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-122827(P2000-122827)

(22)出願日 平成12年4月24日(2000.4.24)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 楊 民挙

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

Fターム(参考) 5F051 AA03 AA04 AA05 BA11 CA05

DA02 DA03 DA04 DA18 FA02

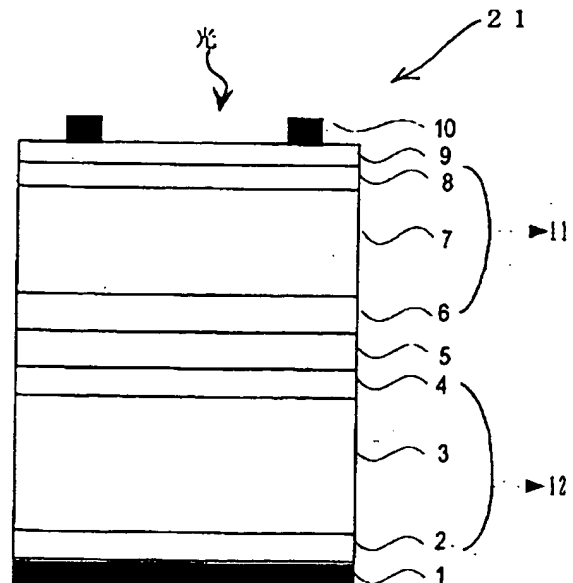
GA04 HA16 HA20

(54)【発明の名称】 積層型太陽電池

(57)【要約】

【課題】 中間層の反射特性を、短波長領域の光に対しては反射率が高く、長波長領域の光に対しては反射率が低くなるように改善することにより、上部光電変換層と下部光電変換層の各光電流密度を高い値でバランスさせた光電変換効率の高い積層型太陽電池を提供すること。

【解決手段】 積層型太陽電池は、半導体からなる複数の光電変換層を積層した太陽電池であって、それぞれの光電変換層間に介在して各光電変換層を電氣的に直列接続する中間層が設けられ、中間層は2つ以上の材料を交互に積層して構成された多層膜であって、特定の波長領域の光を選択的に反射する特性を有している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体からなる複数の光電変換層を積層した太陽電池において、それぞれの光電変換層間に介在して各光電変換層を電気的に直列接続する中間層が設けられ、中間層は2つ以上の材料を交互に積層して構成された多層膜であって、特定の波長領域の光を選択的に反射する特性を有していることを特徴とする積層型太陽電池。

【請求項2】 複数の光電変換層がそれぞれP-I-N構造を有するアモルファスシリコンで形成された上部光電変換層と、単結晶シリコン、多結晶シリコン又は微結晶シリコンで形成された下部光電変換層とで構成され、中間層は上部光電変換層で吸収できる波長領域の光に対する反射率が高く、上部光電変換層で吸収できない波長領域の光に対する反射率が低くなるような反射特性を有することを特徴とする請求項1に記載の積層型太陽電池。

【請求項3】 中間層は、第1膜と第2膜とを積層して構成され、第1膜は屈折率が第2膜よりも低く、第1膜は上部光電変換層側に設けられ、第2膜は下部光電変換層側に設けられていることを特徴とする請求項1又は2に記載の積層型太陽電池。

【請求項4】 中間層は、第1膜と第2膜とが交互に積層された2層以上の構成を有することを特徴とする請求項3に記載の積層型太陽電池。

【請求項5】 第1膜は、透明導電膜であって導電性不純物を含有するITO、ZnO、TiO₂、SnO₂およびSiO₂のいずれかで形成されていることを特徴とする請求項3又は4に記載の積層型太陽電池。

【請求項6】 第2膜は、第1膜と同じ材料の透明導電膜であることを特徴とする請求項3又は4に記載の積層型太陽電池。

【請求項7】 第2膜は、多結晶状態、微結晶状態およびアモルファスと微結晶とが混在した状態のうちのいずれかの状態であって導電性不純物を含有するシリコン、シリコンカーボンのいずれかで形成されている半導体膜であることを特徴とする請求項3又は4に記載の積層型太陽電池。

【請求項8】 第1膜が導電性不純物を含有する膜厚30～74nmのZnOであり、第2膜が導電性不純物を含有する膜厚10～35nmの多結晶シリコンであることを特徴とする請求項3又は4に記載の積層型太陽電池。

【請求項9】 上部光電変換層と接する第1膜が導電性不純物を含有するZnOで形成されていることを特徴とする請求項4に記載の積層型太陽電池。

【請求項10】 上部光電変換層と接しない第1膜がITO、SnO₂およびTiO₂のうちのいずれかで形成されていることを特徴とする請求項4又は9に記載の積層型太陽電池。

【請求項11】 中間層を構成する第1、第2膜が、スパッタリング法で形成されていることを特徴とする請求項3～10のいずれか1つに記載の積層型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は積層型太陽電池に関するものであり、フォトセンサなどにも適用可能な低コスト、高効率のシリコンタンデム型太陽電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】半導体或いはその他の内部光電効果を用いて太陽光を直接に電気に変換する光電変換装置は太陽電池と呼ばれる。現在、地上での各種用途に応じて、単一接合を有する単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン太陽電池などが使用されている。

【0003】更に低コストな電源とするためには一層の高効率化が必要であるが、その根本的な改善を図るために、薄膜シリコンを用いてそれを積層型（タンデム型）とすることが、太陽電池高効率化の研究方向の一つとなっている。積層型太陽電池は、アモルファスシリコンなどの高エネルギーバンドギャップの半導体材料で構成された上部光電変換層で短波長側の光を吸収し、結晶シリコンなどの低エネルギーバンドギャップの半導体材料で構成された下部光電変換層で長波長側の光を吸収して入射光の有効利用を図るものである。

【0004】通常、単一接合P-I-Nアモルファスシリコン太陽電池では、Ag或いはAlからなる裏面電極の反射率は約95～98%に達しており、短絡光電流密度としては約16～19mA/cm²が得られる。また、単一接合を有する結晶シリコン太陽電池の短絡光電流密度は約32～41mA/cm²であるが、上部に薄膜シリコン太陽電池を積層した場合、上部の光電変換層で吸収されずに透過した入射光だけでも、約19～27mA/cm²の短絡光電流密度を発生する。

【0005】ところが、積層型太陽電池全体の短絡光電流密度は、上部光電変換層と下部光電変換層の各短絡光電流密度のうち、小さい方の短絡光電流密度に制限される。従って、上部光電変換層にP-I-Nアモルファスシリコンを用い、下部光電変換層に結晶シリコンを用いてこれらを直列接続した場合、それぞれの光電変換層で発生した短絡光電流密度のバランスが取れなくなり、光電変換効率の向上を阻害する点が問題となっていた。

【0006】上部光電変換層にP-I-Nアモルファスシリコンを用いた場合、その光電変換効率を向上させる手段としては、I型アモルファスシリコンの膜厚を厚くして吸収光量を増加させることも考えられるが、I型アモルファスシリコンの膜質が不十分であるため、その膜厚はおのずと約5000Å以下に制限される。このため、I型アモルファスシリコンの光学的バンドギャップ

より大きな光でも完全には吸収できず、I型アモルファスシリコンの膜厚によって上部光電変換層の光電変換効率を向上させるのには限界がある。

【0007】このような問題を解決するための方法として、上部光電変換層と下部光電変換層との間に中間層として透明導電膜を挿入し、この膜で入射光のうちの短波長領域の光を上部光電変換層へ選択的に反射させて上部光電変換層の光電変換効率を向上させることにより、短絡光電流密度のバランスをとる方法が知られている。

【0008】しかし、特開昭59-96777号公報に記載されているように、透明導電膜の反射特性を考慮することなく、この膜を上部、下部光電変換層間に挿入しなく、直接接続し、短絡光電流密度のバランスをとることはやはりできず、光電変換効率の向上は望めない。

【0009】また、特開昭60-35580号公報では、上部、下部光電変換層間に膜厚1000~1500ÅのITO膜を挿入している。このITO膜の反射特性は図6に示すようなものであり、光入射側となる上部光電変換層へは都合よく入射光量の増大を図れるが、下部光電変換層へは入射光量が極端に減少するという問題が発生する。

【0010】また、特開昭63-77167号公報に記載されているように、ITO膜の膜厚が100~200Åであっても、光の有効利用を図ることは不可能である。特に、その実施例に記載されている膜厚600ÅのITO膜では、その反射特性がブロードとなり、下部光電変換層の長波長感度も同時に大きく低下するので光の有効利用を図ることができない。

【0011】その他、特開昭61-127847号公報、特開昭62-84570号公報、特開昭63-6882号公報にも類似する解決手段が記載されているが、いずれも短波長領域の光に対する反射率が十分でないにも関わらず、長波長領域の光に対する反射率が逆に高くなってしまいうという致命的な問題点がある。

【0012】さらに、特開平2-237172号公報にはITO膜の膜厚を2500Å程度とすることにより、反射率のピークを波長約600nm付近に持ってくることを示されている。このITO膜の反射特性は図5に示すようなものであり、反射率のピークである波長約600nm付近でもその反射率は約40%に過ぎず、やはり上部光電変換層への入射光量の顕著な増加を図ることはできない。さらには、長波長領域の光に対する反射率にもまだ大きいという問題もある。

【0013】つまり従来技術と同じように、透明導電膜の単膜で中間層を構成し、材料や膜厚をいくら最適化しても、積層型太陽電池に最適な選択的反射特性を有する中間層を得ることはできない。

【0014】また、上記特開平2-237172号公報の第2実施例では、中間層として開口部を有する二酸化シリコン膜を(膜厚3100Å)用い、開口部にアモル

ファス・微結晶シリコンを充填することにより上部、下部光電変換層を直列接続することが示されている。しかし、この開口部にどのようにして、選択的にアモルファス・微結晶シリコンを充填するかが記載されておらず、仮にできるとしても、工程がかなり複雑になり工業生産の観点から無意味になる。

【0015】また、第2回太陽光発電世界会議(2nd WORLD CONFERENCE AND EXHIBITION ON PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION, July, 1998, VIENNA, AUSTRIA)で、スイスのNeuchatel大学からの報告(pp 728-731)では、上部のアモルファスシリコン光電変換層と下部の多結晶薄膜光電変換層との間に膜厚を最適化した透明導電膜(ZnO)を挿入しても、平坦表面の場合には短絡電流は0.7mA/cm²しか向上せず、また、テクスチャ表面の場合でも2.0mA/cm²しか向上しないことが解明された。

【0016】以上のように、積層型太陽電池において発電効率を向上させるには、上部光電変換層と下部光電変換層の各短絡光電流密度のバランスをとることが重要である。しかし、中間層にTCOやZnOなどの透明導電膜を用いた従来の積層型太陽電池の場合、上部光電変換層の短絡光電流密度は約12~14mA/cm²しか得られないが、下部光電変換層は上部光電変換層を透過した入射光のみで約19~26mA/cm²の短絡光電流密度を発生していた。このため、従来の積層型太陽電池は、上部光電変換層と下部光電変換層の各短絡光電流密度のバランスがとれず、積層型太陽電池全体の光電変換効率が制限されていた。

【0017】つまり、中間層の反射特性を、上部光電変換層が吸収しやすい短波長領域の光に対する反射率が高く、下部光電変換層が吸収しやすい長波長領域の光に対する反射率を低いものに改善することが積層型太陽電池の光電変換効率を向上させるための重要な課題である。

【0018】この発明は以上のような事情を考慮してなされたものであり、中間層の反射特性を、短波長領域の光に対しては反射率が高く、長波長領域の光に対しては反射率が低いものに改善することにより、上部光電変換層と下部光電変換層の各短絡光電流密度を高い値でバランスさせた光電変換効率の高い積層型太陽電池を提供するものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】この発明は、半導体からなる複数の光電変換層を積層した太陽電池において、それぞれの光電変換層間に介在して各光電変換層を電気的に直列接続する中間層が設けられ、中間層は2つ以上の材料を交互に積層して構成された多層膜であって、特定の波長領域の光を選択的に反射する特性を有していることを特徴とする積層型太陽電池を提供するものである。

【0020】

【発明の実施の形態】この発明の積層型太陽電池は、複数の光電変換層がそれぞれP-I-N構造を有するアモルファスシリコンで形成された上部光電変換層と、単結晶シリコン、多結晶シリコン又は微結晶シリコンで形成された下部光電変換層とで構成され、中間層は上部光電変換層で吸収できる波長領域の光に対する反射率が高く、上部光電変換層で吸収できない波長領域の光に対する反射率が低くなるような反射特性を有しているものである。

【0021】このように構成することにより、P-I-Nアモルファスシリコン上部光電変換層で吸収できる短波長領域の光を選択的に反射させつつ、結晶シリコン下部光電変換層で吸収できる長波長領域の光を透過させることができるようになる。従って、下部光電変換層への透過光量の減少を極力抑えつつ、上部光電変換層の光吸収量を増大させることができ、結果として積層型太陽電池の光電変換効率を向上させることができる。

【0022】また、この発明の積層型太陽電池は、中間層が、第1膜と第2膜とを積層して構成され、第1膜は屈折率が第2膜よりも低く、第1膜は上部光電変換層側に設けられ、第2膜は下部光電変換層側に設けられていてもよい。

【0023】また、この発明の積層型太陽電池は、中間層が、第1膜と第2膜とが交互に積層された2層以上の構成を有していてもよい。具体的には、下部光電変換層の表面に第1膜を形成し、その上に第2膜を積層し、さらにその第2膜の上に第1膜を積層するという順序で積層を重ね、最終的には第1膜が中間層の表面、つまり上部光電変換層の裏面と接する面となるようにするとよい。

【0024】また、この発明の積層型太陽電池は、第1膜が透明導電膜であって導電性不純物を含有するITO、ZnO、TiO₂、SnO₂ およびSiO₂ のいずれかで形成されていてもよい。

【0025】また、この発明の積層型太陽電池は、第2膜が第1膜と同じ材料の透明導電膜であってもよい。また、第2膜は、多結晶状態、微結晶状態およびアモルファスと微結晶とが混在した状態のうちのいずれかの状態

であって導電性不純物を含有するシリコン、シリコンカーボンのいずれかで形成されている半導体膜であってもよい。

【0026】このように構成することにより、中間層を構成する透明導電膜と半導体膜は、いずれも導電性のある不純物を含む膜となり、上部光電変換層と下部光電変換層との直列接続を容易に達成しつつ、積層型太陽電池の電気的損失を低くすることができる。また、セル構成上技術的に難しい直列抵抗損失も容易に軽減でき、光電変換効率のより一層の向上を図ることができる。

【0027】また、この発明の積層型太陽電池は、第1膜が導電性不純物を含有する膜厚30～74nmのZnOであり、第2膜が導電性不純物を含有する膜厚10～35nmの多結晶シリコンであってもよい。

【0028】また、この発明の積層型太陽電池は、上部光電変換層と接する第1膜が導電性不純物を含有するZnOで形成されていてもよい。

【0029】ZnO膜はプラズマによるダメージを受けにくいので、このように構成するとアモルファスシリコン上部光電変換層を成膜する際に中間層が受けるダメージを最小限に留めることができるようになる。

【0030】また、この発明の積層型太陽電池は、上部光電変換層と接しない第1膜がITO、SnO₂ およびTiO₂ のうちのいずれかで形成されていてもよい。つまり、上部光電変換層と接する第1膜は上述のとおりZnOであることが好ましいが、それ以外の第1膜は、必ずしもZnOでなくともよい。

【0031】また、この発明の積層型太陽電池は、中間層を構成する第1、第2膜が、スパッタリング法で形成されていてもよい。

【0032】ここで多層構造の選択反射率の計算方法を説明する。計算式はO. S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Butterworths Science (1955)に記載されているような通常の計算式を用いる。垂直入射の場合の多層膜の反射率R(λ)は以下の式1～3で算出することができる。

【0033】

【数1】

$$R_{(\lambda)} = \left| \frac{A_{(\lambda)}}{B_{(\lambda)}} \right|^2$$

$$A(\lambda) = \eta_0 (m_{11} + \eta_{H1} m_{12}) - (m_{21} + \eta_{H1} m_{22})$$

$$B(\lambda) = \eta_0 (m_{11} + \eta_{H1} m_{12}) + (m_{21} + \eta_{H1} m_{22})$$

【0034】

【数2】

$$M = \prod_{j=1}^l M_j = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{vmatrix}$$

【0035】

【数3】

$$M_j = \begin{vmatrix} \cos \delta_j & i n_j^{-1} \sin \delta_j \\ i n_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{vmatrix}$$

【0036】ここで M_j は均質第 j 層層単層膜の特性行列、 M は均質多層膜の特性行列、 m_{11} 、 m_{12} 、 m_{22} は各層に対応する特性行列の積行列の対角要素、 n_0 、 n_{j+1} 及び n_j は入射側の媒質、シリコン及び第 j 層膜の実効屈折率であり、吸収性の媒質に対して複素屈折率 $N_j = n_j - iK$ でおきかえればよい。 $\delta_j = (2\pi/\lambda) N_j d_j$ で、 d_j は第 j 層膜の膜厚である。

【0037】図2に、上述の式に基づいて算出した膜厚71nmのZnO膜と、膜厚31nmの多結晶シリコン膜とを積層した2層構造の中間層の反射率データを示す。図2に示されるように、この中間層の反射特性は、約700nm以下の短波長領域の光に対して高い反射率を示し、その反射率ピークは約87%となるが、約930~1200nmの長波長領域の光に対する反射率は約11%以下と低い。さらに層数が増えるに従い、短波長領域の反射率が高くなる。例えば、三層以上の層があれば約700nm以下の短波長領域の光に対する反射率は約90%以上となる。

【0038】図3に、上述の式に基づいて算出した、上記ZnO膜と多結晶シリコン膜との積層を交互に繰り返した4層構造の中間層の反射率データを示す。図3に示されるように、アモルファスシリコン上部光電変換層と、結晶シリコン下部光電変換層とを有する積層型太陽電池の中間層として、最も理想的と思われる選択的反射特性、つまり、約700nm以下の短波長領域の光を反射し、約700nm以上の波長領域の光を透過させるという良好な選択的反射特性を示している。

【0039】この発明においては、上述のように中間層の反射特性を自由に設定することができ、下部光電変換層の構成（ポリシリコン或いは微結晶材料など）に応じて、中間層を最適な反射特性のものとすることができる。これは積層型太陽電池の高効率化において、非常に有力な手段の一つとなる。

【0040】なお、図2および図3に示されたこの発明の中間層の反射特性は、いずれも約600nm付近の短波長領域の光に対して反射率が最大となるように設定されているが、この理由について以下に記す。

【0041】アモルファスシリコン光電変換層は、約300nm~750nmにかけての短波長領域の光を吸収して発電する。アモルファスシリコンは非常に光の吸収係数が大きく、通常の約300nm~800nmの膜厚では、上記の吸収される範囲の波長領域のうち、非常に波長の短い光は中間層まで到達することなくアモルファスシリコン光電変換層で吸収される。従って、中間層ま

で到達する波長領域の光の中で、特にアモルファスシリコン光電変換層の発電に寄与する波長領域の光、つまり、波長約600nm付近の短波長領域の光に対する反射率を高めれば、アモルファスシリコン光電変換層の光の吸収量を大きくすることができるのである。

【0042】この発明による中間層を用いた場合、上部光電変換層で吸収できる光に対する反射率が約90%以上と大幅に向上するので、上部光電変換層の光電変換効率をより一層向上させることができる。また、上部光電変換層が吸収できない波長領域の光に対しては、反射率を低く抑えることができるので、下部光電変換層への透過光量も大きく低下しない。これらの効果により、上部光電変換層の短絡光電流密度を向上させるとともに、下部光電変換層の短絡光電流密度の低下も最小限に抑えることができ、上部光電変換層と下部光電変換層の各短絡光電流密度を高い値でバランスさせることができる。したがって、積層型太陽電池の光電変換効率が向上する。

【0043】また、アモルファスシリコン太陽電池においては、その膜質が十分ではないため、通常、P-I-Nの構造を用いる。アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率は、結晶系太陽電池に対して低く、また光照射による特性劣化現象（いわゆるステプラーロンスキー効果）が発生するが、克服する目処がたっていない現状ではI型の厚さを薄くすることによりこの特性劣化現象を軽減するしかない。しかし、この発明の中間層を用いれば、I型層を薄くしても十分な短絡光電流密度が得られるとともに、ステプラーロンスキー現象も軽減することができる。

【0044】

【実施例】以下に図面に示す実施例に基づいてこの発明を詳述する。なお、この実施例によってこの発明が限定されるものではない。

【0045】この発明の実施例について図1に基づいて説明する。図1はこの発明による中間層を備える積層型太陽電池の断面図である。

【0046】図1に示されるように、積層型太陽電池21は、上部、下部光電変換層11、12間に介在して上部、下部光電変換層11、12を電氣的に直列接続する中間層5が設けられ、中間層5は2つ以上の材料を交互に積層して構成された多層膜であって、特定の波長領域の光を選択的に反射する特性を有している。

【0047】以下、図1を参照しつつ、積層型太陽電池21の作製方法について詳述する。まず、下部光電変換層12の作製では結晶面(100)、抵抗率0.1~1.0Ω-cmのN型多結晶シリコン基板3を用いた。N型多結晶シリコン基板3をアルカリ性(NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5)および酸性(HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:5)の化学溶液で、それぞれ80℃で30分間洗浄後、塗布液でその表面層を保護してから、N型多結晶シリコン基板3の裏面側に熱拡散

法によって厚さ約 $0.3\mu\text{m}$ 、不純物濃度約 10^{20}cm^{-3} のN型多結晶シリコン層2を形成した。

【0048】その後、N型多結晶シリコン層2の表面酸化シリコンを除去してから、Ti、PdおよびAgからなる三層メタル電極1を蒸着し、窒素の雰囲気中でアニールする。その後、N型多結晶シリコン基板3の表面側に薄いP型微結晶シリコン膜4（或いはP型アモルファスシリコン膜）を成膜し、ヘテロ接合構造を持つ下部光電変換層12が形成された。

【0049】その後、この下部光電変換部分12の上にZnO膜と多結晶シリコン膜をスパッタリング法（DC）で交互に積層し、中間層5を形成した。詳しくは、まず、下部光電変換層12から数えて第一層目は、スパッタ蒸着装置のチャンバでアルゴン（Ar）と酸素（ O_2 ）との混合気体の雰囲気を用い、真空度約 $6\times 10^{-3}\text{Torr}$ 程度に制御しながら、膜厚約 71nm のZnO膜を形成した。次に、第二層目は同一のスパッタ蒸着装置でのチャンバで、不純物とする燐を含む膜厚約 31nm のN型の多結晶シリコン膜を形成した。

【0050】以降、同様の積層を繰り返し、第三層目として膜厚約 71nm のZnO膜、第四層目として膜厚約 31nm の多結晶シリコン膜、第五層目として膜厚約 71nm のZnO膜、第六層目として膜厚約 31nm の多結晶シリコン膜、第七層目として厚さ約 71nm のZnO膜を積層し、7層からなる多層構造の中間層5が形成された。

【0051】その後、同一のスパッタ蒸着装置のチャンバを用い、約 200°C の窒素の雰囲気中でアニールを行った。その後、中間層5の上に上部光電変換層11をプラズマCVD法により形成した。詳しくは、基板温度約 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 程度、成膜室の圧力は約 0.3Torr 、プラズマに供給するエネルギーは約 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ とし、原料ガスとしては、 SiH_4 （シラン）、 H_2 （高純度水素）、 B_2H_6 （ジボラン）、 PH_3 （ホスフィン）を用いてN型水素化アモルファスシリコン層6、I型水素化アモルファスシリコン層7（厚さ約 300nm ）およびP型水素化アモルファスシリコン層8をそれぞれ形成した。

【0052】その後、スパッタリング法によりITOからなる膜厚約 107nm の透明導電膜9を蒸着した。さらに、電子ビーム蒸着でAgからなる表面集電極10を形成し、積層型太陽電池21を完成させた。

【0053】このように、この実施例においては7層構造の中間層を用いたが、上部光電変換層11で吸収できる波長領域（約 $450\sim 650\text{nm}$ ）に対しては、反射率約90%以上が得られ、一方、約 700nm 以上の長波長領域の光に対する反射率は低く抑えることができ、入射光を選択的に反射させて有効に利用することができた。これらの効果により、上部光電変換層11の短絡光電流密度を向上させるとともに、下部光電変換層12の

短絡光電流密度の低下を最小限とし、上部光電変換層11と下部光電変換層12の各短絡光電流密度を平衡状態に近づけることができた。

【0054】この結果、積層型太陽電池21全体の光電流密度は従来の約 $12\sim 13\text{mA}/\text{cm}^2$ から、約 $16\sim 18\text{mA}/\text{cm}^2$ に改善され、積層型太陽電池21の光電変換効率は従来の約12%から約16~18%へと大幅に向上した。

【0055】なお、この実施例では、第1膜の材料としてZnOを用いたが、導電性のある透明度の高いものであれば、膜厚の最適化をそれぞれの材料ごとに行えば、ZnO以外の材料も使用可能である。例えば、ITO、 SnO_2 、 SiO_2 及び酸化タンタル（ TiO_2 ）を用いた場合でも同様の効果を奏する。

【0056】ところが、上述のようにアモルファスシリコンからなる上部光電変換層11は高周波プラズマで形成するため、中間層5の形成後に水素プラズマに晒されることを考慮すると、少なくとも中間層5の表面となる第1膜は耐水素プラズマ性に優れたZnO（二酸化亜鉛）を主成分とした材料で形成されることが望ましい。

【0057】また、第2膜の材料としては多結晶シリコンを用いたが、導電性のある光吸収係数の低いものであれば、膜厚を最適化することにより使用可能である。例えば、アモルファスシリコンや、アモルファス或いは微結晶状態のシリコンカーボンを用いても、同様の効果を奏する。

【0058】また、この実施例では、積層した光電変換層の数は2つであったが、積層する光電変換層が3つの場合でも、この発明による技術思想による中間層を用いれば同様の効果を奏する。さらに、この実施例では、下部光電変換層にN型の多結晶シリコンを用いたが、P型の単結晶シリコンを用いても同様の効果を奏する。即ち、この実施例では、光入射側からPIN-PNという構造であったが、言うまでもなく、N側入射のNIP-NP構造にも同様に適用できる。

【0059】

【発明の効果】この発明によれば、中間層を多層膜で構成するので、中間層の反射特性を、上部光電変換層で吸収できる短波長領域の光に対しては反射率が最大となり、かつ、上部光電変換層が吸収できない長波長領域の光に対しては、反射率が低くなるような反射特性とすることができ、上部光電変換層と下部光電変換層の各短絡光電流密度を高い値でバランスさせた光電変換効率の高い積層型太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る積層型太陽電池の断面図である。

【図2】ZnO膜と多結晶シリコン膜とを積層した2層構造中間層の反射特性を示すグラフ図である。

【図3】ZnO膜と多結晶シリコン膜とを積層した4層

構造中間層の反射特性を示すグラフ図である。

【図4】従来の膜厚1000ÅのITO膜からなる中間層と、膜厚1500ÅのITOからなる中間層のそれぞれの反射特性を示すグラフ図である。

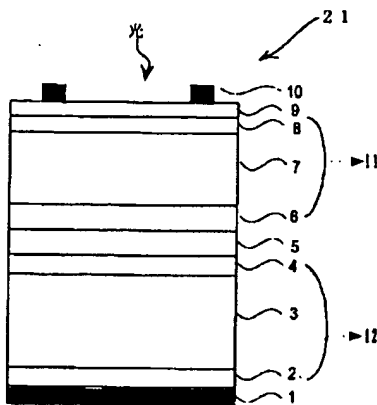
【図5】従来の膜厚2500ÅのITO膜からなる中間層の反射特性を示すグラフ図である。

【符号の説明】

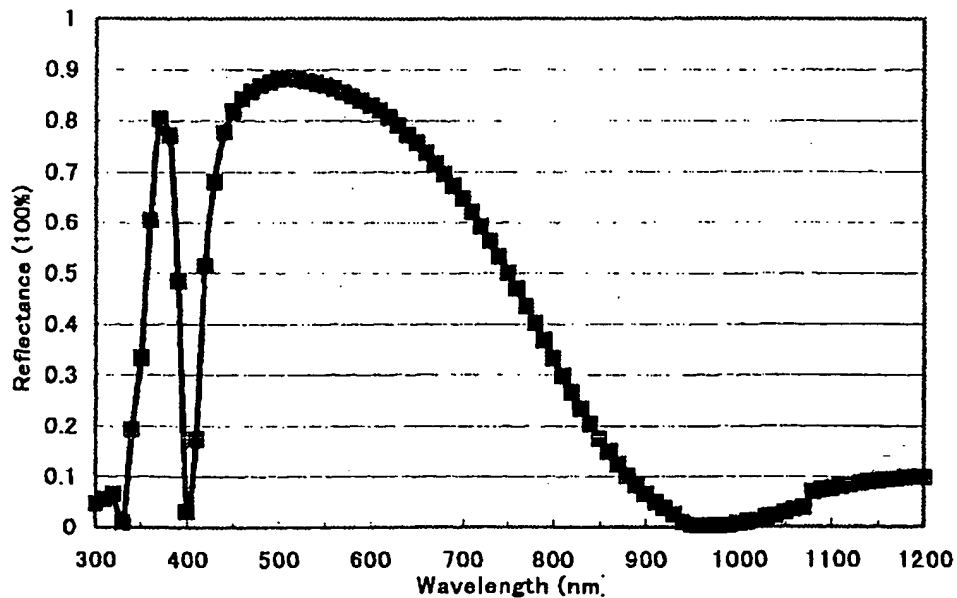
- 1・・・三層メタル電極
- 2・・・N型多結晶シリコン層
- 3・・・N型多結晶シリコン基板

- 4・・・P型微結晶シリコン膜
- 5・・・中間層
- 6・・・N型水素化アモルファスシリコン層
- 7・・・I型水素化アモルファスシリコン層
- 8・・・P型水素化アモルファスシリコン層
- 9・・・透明導電膜
- 10・・・表面集電極
- 11・・・上部光電変換層
- 12・・・下部光電変換層
- 21・・・積層型太陽電池

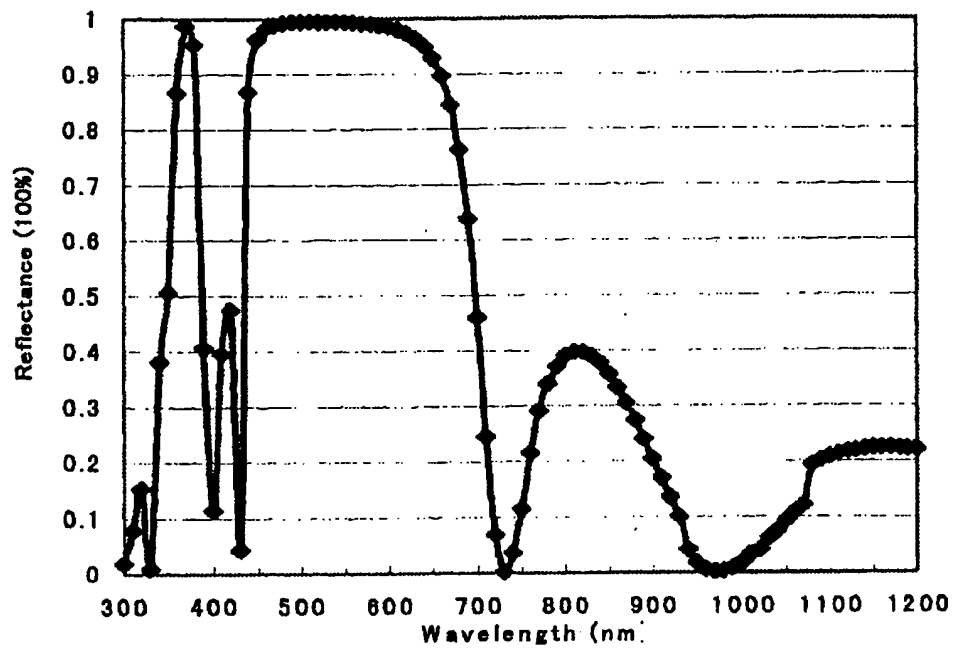
【図1】



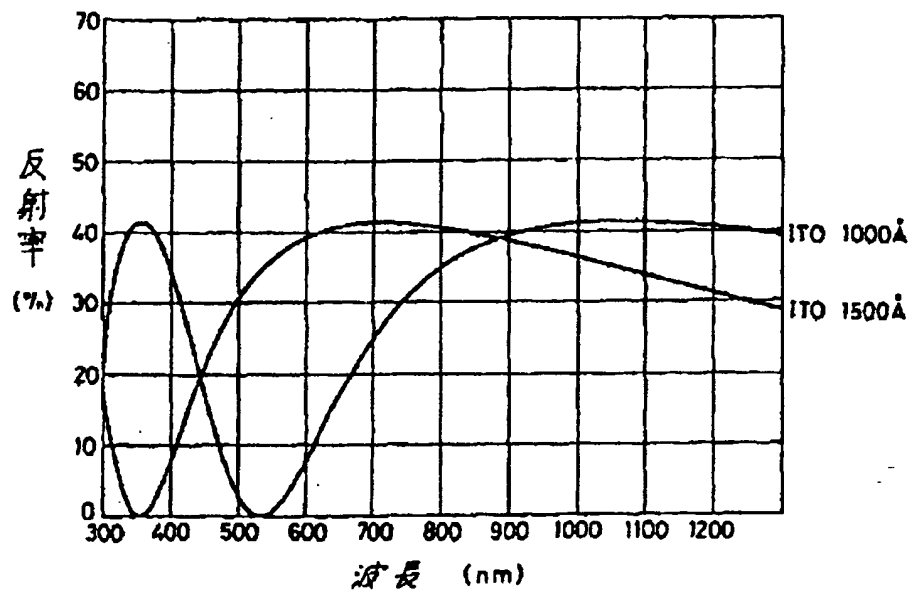
【図2】



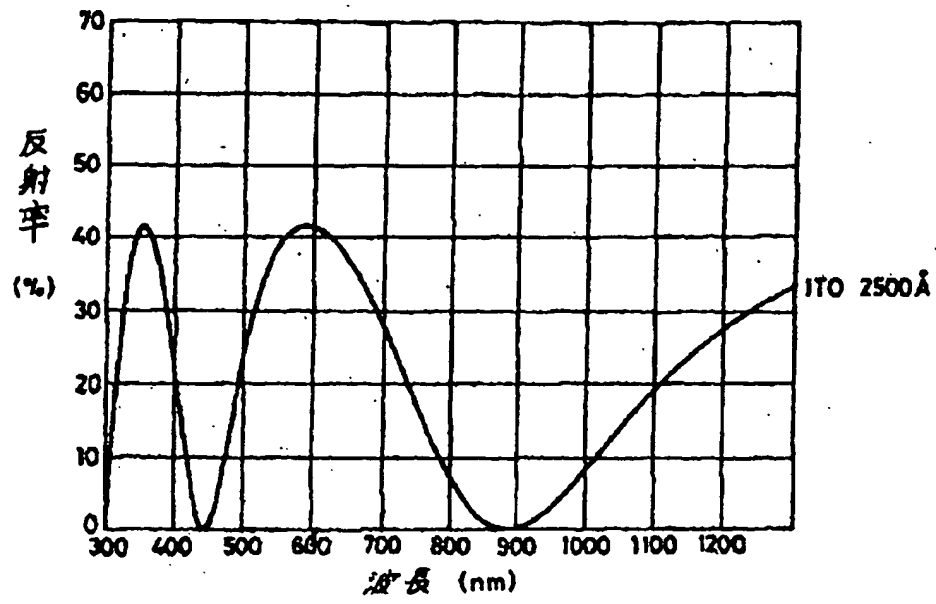
【図3】



【図4】



【图5】



THIS PAGE BLANK (000000)